



Translation of an excerpt (paragraphs 0022 and 0023) of  
JP11097766A1

Translation

[0022] Example 2 Preparation and evaluation of epitaxial ferromagnetic tunnel junction element of Sample No. 031

Results of magnetite based tunnel junction obtained by epitaxially growing Sample No. 002 in Example 1 on an MgO(100) single crystal substrate are shown. The same preparation method as that used in Example 1 was used. A first magnetite layer had a thickness of 4000Å, a barrier layer had a thickness of 20 Å, and a last magnetite layer had a thickness of 1000Å. FIG. 3 indicates magnetic field dependencies of the resistance of this junction. It can be seen that in the magnetic field at around 5000e, the resistance was maximum, manifesting a magnetoresistance ratio of about 15%. Table 2 shows magnetoresistance ratios obtained when the insulation barrier layers are comprised of respective NaCl-type oxides in comparison with lattice mismatches between magnetite and the insulation barrier layer in comparison.

[0023]

[Table 2]

Properties of epitaxial ferromagnetic tunnel junction element

| Sample No. | Ferro-magnetic layer A         | Insulation Barrier layer | Ferro-magnetic layer B         | Lattice mismatch with magnetite | Magneto-resistance ratio at room temperature |
|------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--|
| 031        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | MgO                      | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 0.3%                            | 15.3%  |
| 032        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | NiO                      | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 0.9%                            | 9.8%   |
| 035        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | CoO                      | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 1.6%                            | 10.2%  |
| 038        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | FeO                      | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 2.6%                            | 7.1%   |
| 039        | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | MnO                      | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 5.9%                            | 2.6%   |

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-097766

(43)Date of publication of application : 09.04.1999

(51)Int.Cl.

H01L 43/08

G11B 5/39

(21)Application number : 09-293143

(71)Applicant : RES INST ELECTRIC MAGNETIC ALLOYS

(22)Date of filing : 17.09.1997

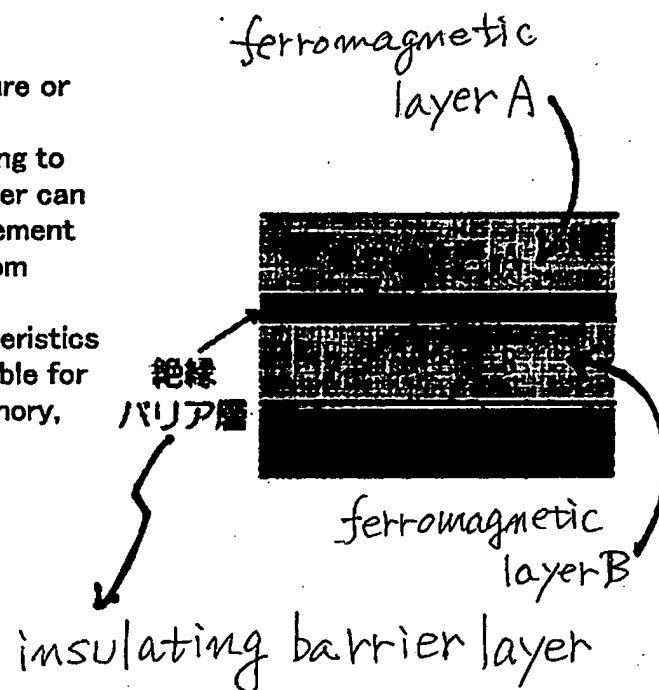
(72)Inventor : WATANABE MASAHIRO  
IWASA TADAYOSHI  
MASUMOTO TAKESHI

## (54) FERROMAGNETIC TUNNEL JUNCTION ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a ferromagnetic tunnel Junction element displaying large reluctivity at room temperature or higher and being stable chemically and mechanically.

**SOLUTION:** An element displaying large reluctivity corresponding to 100% theoretical spin polarizability at room temperature or higher can be provided by composing the ferromagnetic tunnel junction element of a half-metal oxide layer, having a Curie point higher than room temperature and an insulating barrier layer. Since the element indicates chemically, mechanically and thermally stable characteristics by constituting all the element of an oxide, the element is suitable for a magnetic sensor, a magnetic head, a solid-state element memory, etc.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-97766

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 43/08

G 1 1 B 5/39

識別記号

F I

H 0 1 L 43/08

G 1 1 B 5/39

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 書面 (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-293143

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月17日

(71) 出願人 000173795

財団法人電気磁気材料研究所

宮城県仙台市太白区八木山南2丁目1-1

(72) 発明者 渡辺 雅人

宮城県仙台市青葉区上杉5丁目8-70上杉  
マンション505号

(72) 発明者 岩佐 忠義

宮城県亶理郡山元町山寺字北泥沼99

(72) 発明者 増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8-22

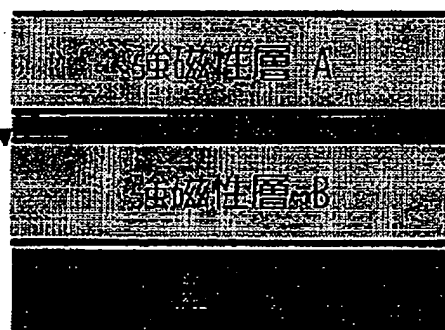
(54) 【発明の名称】 強磁性トンネル接合素子

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、室温以上で大きな磁気抵抗比を示し、かつ化学的・機械的に安定な強磁性トンネル接合素子を提供することにある。

【解決手段】 強磁性トンネル接合素子を、室温以上のキュリー点を有するハーフメタル酸化物層と絶縁バリア層で構成することにより、室温以上で100%の理論スピントランスポジション率に対応した大きな磁気抵抗比を示す素子を提供できる。この素子は全て酸化物で構成されていることにより、化学的・機械的・熱的に安定した特性を示すので、磁気センサ・磁気ヘッド・固体素子メモリなどに好適である。

絶縁  
バリア層



## 【特許請求の範囲】

①【請求項1】絶縁体バリア層の両側を、室温以上のキュリー点を有するハーフメタル強磁性酸化物層が挟みこむ構造を特徴とする強磁性トンネル接合素子。

【請求項2】片側のハーフメタル強磁性酸化物層が、一部または全部が軟磁性体であることを特徴とする請求項1に記載の強磁性トンネル接合素子。

【請求項3】構成する各層が、エピタキシャル成長していることを特徴とする請求項1ないし請求項2のいずれか1項に記載の強磁性トンネル接合素子。

【請求項4】ハーフメタル強磁性酸化物層が、マグネタイトまたは二酸化クロムであることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の強磁性トンネル接合素子。

【請求項5】絶縁体バリア層が、NaCl構造を有する絶縁酸化物または酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項1ないし請求項4に記載の強磁性トンネル接合素子。

【請求項6】請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の強磁性トンネル接合素子からなる磁気ヘッド。

【請求項7】請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の強磁性トンネル接合素子からなる磁気センサ。

【請求項8】請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の強磁性トンネル接合素子からなる固体素子メモリ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、大きな磁気抵抗変化を示す強磁性トンネル接合素子に関するものであり、垂直および面内の高密度磁気記録再生用磁気ヘッド、エンコーダ等の各種磁気センサ、および磁化の平行・反平行状態を利用して記憶する固体メモリ素子への利用が可能である。

## 【0002】

【従来の技術】強磁性トンネル接合は図1に示すように、数10Å以下の薄い絶縁バリア層の両側を強磁性層で挟みこんだ構造を持つ。この接合の電気伝導は、強磁性層のスピ電子が数10Å以下の薄い絶縁バリア層をトンネリングすることにより生じており、両強磁性層の磁化の方向が平行か反平行かで電気抵抗が変化する一種の磁気抵抗効果を示す。このトンネル接合の最初の報告は、1975年にJuliereらによってFe/G<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co接合の場合について行われており、4.2Kで約14%の磁気抵抗比が得られている。その後、前川、Slonczewskiおよびその他の研究者によって、理論・実験両面から遷移強磁性金属であるFe、Ni、Coおよびこれらの合金をベースとしたトンネル接合の研究が行われてきた。トンネル接合の磁気抵抗比の理論的上限 $\Delta R/R$ は、(1)式のように各強磁性層AおよびBのフェルミ面におけるスピ分極率 $P_A$ および

$P_B$ によって決まるとされている。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{2P_A P_B}{1 - P_A P_B} \quad (1)$$

例えば、遷移金属中で比較的スピ分極率Pが大きいとされるFe (P=約44%)では、約48%の磁気抵抗比が期待される。しかし、トンネル接合においては均一で薄い絶縁バリア層の作製が難しいため、実験結果として報告される磁気抵抗比は、室温で1%以下と理論的期待値よりも小さなものが多かった。最近では、実験技術の進歩により、良質なトンネル接合が得られるようになり、室温で10~20%の磁気抵抗比が得られるようになっている(Mooderaら1995、および宮崎ら1995)。以上のような遷移強磁性金属をベースとした研究の他に、スピ分極率の大きな材料をベースとしようという試みも行われている。C1<sub>6</sub>型Heusler合金の一つであるPtMnSbは、室温で最も大きな極磁気力一回転角を示すが、この電子状態のバンド計算を行った結果、多数スピ電子は半導体的なバンド構造を持ち、少数スピ電子は金属的なバンド構造を持つことが明らかとなった(de Grootら1983)。このように多数あるいは少数スピ電子が半導体的、もう片方のスピ電子が金属的な電子状態を持つ磁性体をハーフメタル(Half-metal)と呼ぶが、このハーフメタルのフェルミ面における電子は完全に分極しているため、Pは100%である。このようなハーフメタルをベースとしたトンネル接合は、(1)式から理論的には無限大の磁気抵抗比を示すことが理解される。実験的にはMITのグループが、C1<sub>6</sub>型Heusler化合物をベースとしたトンネル接合を試みているが、現在のところ数%以下の磁気抵抗比しか得られていない。最近、IBMのグループによって同じハーフメタルであるペロプスカイト型Mn酸化物をベースとしたトンネル接合が試みられ、4.2Kの極低温で約100%の磁気抵抗比が得られているが、キュリー点が室温以下であるため、室温での磁気抵抗比はほとんど0%となり、実用性がない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来のトンネル接合の研究では、遷移強磁性金属Fe、Co、Niおよびそれらの合金をベースとしたものがほとんどで、スピ分極率は最大40%程度であるために、得られる磁気抵抗比の大きさは限られている。トンネル接合で強磁性金属上に数10Åの薄く、かつ均一な絶縁酸化物層を成長させることは難しいため、再現性のある素子を作製するのは困難である。また、フェルミ面におけるスピ分極率が、100%のハーフメタルを用いる試みもなされている。ハーフメタルの中でも金属間化合物の場合には良質な絶縁バリア層を形成させることが困難で、化学的および機械的安定性の面でも問題がある。ペロプスカイト型

Mn酸化物の場合には、極低温でしか大きな抵抗変化を得ることができないため、室温においては実用に供することはできない。さらに、磁気ヘッド・磁気センサへの応用には、低磁場における磁気抵抗比の磁場勾配が大きいことが要求されるので、磁場勾配が問題となる。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】上記に述べたように、トンネル接合素子で得られる磁気抵抗比の上限は、強磁性金属層のフェルミ面におけるスピン分極率で決まるため、完全にスピン分極したハーフメタルを用いれば、最も大きな磁気抵抗比が期待できる。しかし、ハーフメタルであっても、Heusler化合物のようなMn系金属間化合物上には、この素子実現のために最も重要となる均一で薄い絶縁バリア酸化層を得ることは困難である。また、ペロブスカイト型Mn酸化物は、極低温でしか大きな磁気抵抗変化を得ることができず、実用素子として用いることはできない。そこで、キュリー点が室温以上のハーフメタル酸化物を強磁性層として用いて、同時に絶縁バリア層として同じ酸化物を選択すれば、濡れ性が良好なためにマイグレーションが進み、良質な絶縁バリア層を実現することができる。

【0005】トンネル素子を構成する各層は、多結晶体であってもトンネル磁気抵抗効果は発現するが、より大きな磁気抵抗比と高い磁場感度を得るためには、素子を構成する各層をエピタキシャル成長させてやればよい。これは単結晶であるエピタキシャル膜の75が、よりバンド計算で得られるような完全なスピン分極に近い状態が得られ、同時に磁壁移動もスムーズに行われ、磁氣的にソフトになるためである。

【0006】さらに、磁気ヘッドなど高い磁場感度を必要とする目的には、片側の強磁性層を高い透磁率を有する軟磁性体とハーフメタル酸化物で構成すれば、強磁性層を全てハーフメタルで構成する場合よりも、低磁場での立ち上がりの良好な素子を得ることができる。また、強磁性層を両方ハーフメタルで構成する場合も、片側のハーフメタル層表面を軟磁性層でコートすることで、同様の効果を得ることができる。

【0007】本発明の特徴とするところは次の通りである。第1発明は、絶縁バリア層の両側を室温以上のキュリー点を有するハーフメタル強磁性酸化物層が挟みこむ構造を特徴とする強磁性トンネル接合素子に関する。

【0008】第2発明は、片側のハーフメタル強磁性酸化物層が、一部または全部が軟磁性体であることを特徴とする請求項1に記載の強磁性トンネル接合素子に関する。

【0009】第3発明は、構成する各層が、エピタキシャル成長していることを特徴とする請求項1ないし請求項2のいずれか1項に記載の強磁性トンネル接合素子に関する。

【0010】第4発明は、ハーフメタル強磁性酸化物層

が、マグネタイトまたは二酸化クロムであることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の強磁性トンネル接合素子に関する。

【0011】第5発明は、絶縁バリア層が、NaCl構造を有する絶縁酸化物または酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項1ないし請求項4に記載の強磁性トンネル接合素子に関する。

【0012】第6発明は、請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の強磁性トンネル接合素子からなる磁気ヘッドに関する。

【0013】第7発明は、請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の強磁性トンネル接合素子からなる磁気センサに関する。

【0014】第8発明は、請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の強磁性トンネル接合素子からなる固体素子メモリに関する。

#### 【0015】

【作用】以上述べたように、トンネル接合において、大きな磁気抵抗変化を得るためには、フェルミ面におけるスピン分極率Pの大きな強磁性体を用いればよい。従って、フェルミ面において完全にスピン分極したハーフメタルが適しているが、中でもハーフメタル酸化物は、次の2つの点で優れている。合金や金属間化合物上に酸化物絶縁バリア層を成長させるよりも、同じ酸化物上に成長させた方がより良質なバリア層を実現できる。また、酸化物は化学的・機械的に安定であるため、実用素子として用いる上での利点となる。

【0016】ハーフメタル酸化物の中でもマグネタイトは、585℃の高いキュリー点を有し、かつ天然に安定して存在するため化学的および機械的安定性も高く、各種磁気センサ等の実用素子に用いるためには、最も有利な材料であるといえる。

【0017】二酸化クロムもハーフメタルであり、実験的にも100%近くのスピン分極率を持つことが確かめられている。しかし、キュリー点は約120℃であるため、比較的低い温度での応用に適している。現在、バンド計算から確認されている室温以上にキュリー点を持つハーフメタル酸化物はマグネタイトと二酸化クロムだけであるが、今後理論的研究が進めば他にもハーフメタル酸化物が見出される可能性も存在しているので、これらの新しいハーフメタル酸化物の使用も考えられる。

【0018】トンネル接合において、より大きな磁気抵抗比と高い磁場感度を得るためには、各層をエピタキシャル成長させてやればよいが、マグネタイトを強磁性層としMgO、NiO、FeO、CoOまたはMnOなどのNaCl構造を持つ絶縁酸化物をバリア層として用いれば、格子不整合を小さくできるので、構造的に良好な接合となり、他の場合に比べて大きな磁気抵抗比が得られる。同時に、磁壁移動もスムーズになるため、良好な低磁場特性が得られる。また、酸化アルミニウムは、絶

縁バリアとしてのエネルギー高さが高いため、安定したトンネル接合が得られる。

【0019】トンネル効果を発現させるためには、強磁性層間で保磁力差をつける必要があるが、一般的にはFeMnなどの反強磁性体が、ピン止め層として用いられる。マグネタイトベースのトンネル接合のピン止め層としては、NiOなどのNaCl構造を持つ反強磁性酸化物が格子不整合が小さく、かつ同じ酸化物であるため有利である。

【0020】

【実施例】以下に図面を参照して本発明の実施例を詳細に説明する。

実施例1 試料番号002の多結晶強磁性トンネル接合素子の作製と評価

マグネタイトとマグネシア層の成膜には、イオンビームスパッタ装置を用いた。最終到達真空度は $2 \times 10^{-8}$  Torr以下、イオンビーム加速電圧は1000Vであ

る。ハーフメタル酸化物層および絶縁バリア層の成膜用には酸化物焼結ターゲットを用い、成膜中に酸素ガスを流すことで酸素組成の制御を行った。メタルマスクを用いて、図2に示すようなマグネタイトベースのトンネル接合素子を作製した。中心に位置する $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の大きさの接合部が、図1に示すようなサンドウィッチ構造を持っている。ガラス基板上に最初にマグネタイト層を4000Å、マグネシアバリア層を20Å、最後のマグネタイト層を1000Åに成膜した。層厚を変えることで、マグネタイト層に保磁力差をつけている。表1には、本発明の強磁性トンネル接合において、ハーフメタル酸化物強磁性層がマグネタイトおよび二酸化クロムならびに軟磁性体の場合における磁気抵抗比を示す。軟磁性体を組み合わせた場合には、磁気抵抗比の磁場感度も同時に示した。

【0021】

【表1】

多結晶強磁性トンネル接合素子の特性

| 試料番号 | 強磁性層A   | 絶縁バリア層                         | 強磁性層B                          | 室温における磁気抵抗比 | 室温における磁気抵抗比の最大磁場勾配 |
|------|---|--------------------------------|--------------------------------|-------------|--------------------|
| 002  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                    | MgO                            | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 8.2 %       | —                  |
| 005  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                    | NiO                            | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 6.5 %       | —                  |
| 008  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 5.4 %       | —                  |
| 009  | CrO <sub>2</sub>                                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CrO <sub>2</sub>               | 3.6 %       | —                  |
| 010  | CrO <sub>2</sub>                                  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CrO <sub>2</sub>               | 2.2 %       | —                  |
| 013  | CrO <sub>2</sub>                                  | CoO                            | CrO <sub>2</sub>               | 4.3 %       | —                  |
| 020  | Fe <sub>83</sub> Ni <sub>15</sub>                 | MgO                            | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 5.8 %       | 1.3 %/Oe           |
| 022  | Fe <sub>74</sub> Si <sub>9</sub> Al <sub>17</sub> | NiO                            | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 4.3 %       | 0.8 %/Oe           |
| 024  | Fe <sub>42</sub> Ni <sub>52</sub> Nb <sub>6</sub> | MgO                            | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 3.2 %       | 0.5 %/Oe           |
| 025  | Fe <sub>65</sub> Ni <sub>35</sub>                 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CrO <sub>2</sub>               | 4.5 %       | 0.7 %/Oe           |

【0022】実施例2 試料番号031のエピタキシャル強磁性トンネル接合素子の作製と評価

実施例1の試料番号002をMgO(100)単結晶基板上にエピタキシャル成長させたマグネタイトベーストンネル接合の結果を示す。実施例1と同様の作製方法を用いた。最初のマグネタイト層は4000Åで、バリア層は20Å、最後のマグネタイト層は1000Åの厚さとした。図3に、この接合の抵抗の磁場依存性を示す。

5000e前後の磁場で抵抗は極大をとり、約15%の磁気抵抗比を示すことがわかる。NaCl型の酸化物を絶縁バリア層とした場合に得られた磁気抵抗比の値と、マグネタイトと絶縁バリア層間の格子不整合を比較して表2に示す。

【0023】

【表2】

エピタキシャル強磁性トンネル接合素子の特性

| 試料<br>番号 | 強磁性層A                   | 絶縁<br>バリア層 | 強磁性層B                   | マグネタイト<br>との<br>格子不整合 | 室温における<br>磁気抵抗比 |
|----------|-------------------------|------------|-------------------------|-----------------------|-----------------|
| 031      | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | MgO        | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 0.3 %                 | 15.3 %          |
| 032      | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | NiO        | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 0.9 %                 | 9.8 %           |
| 035      | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | CoO        | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 1.6 %                 | 10.2 %          |
| 038      | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | FeO        | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 2.6 %                 | 7.1 %           |
| 039      | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | MnO        | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 5.9 %                 | 2.6 %           |

【0024】

【発明の効果】本発明は、ハーフメタル強磁性酸化物を用いたトンネル接合素子に関するものである。フェルミ面で完全にスピントランスミットしたハーフメタルを用いるため、理論的に無限大の磁気抵抗比が期待でき、強磁性トンネル接合の可能性を最大限に引き出すものである。特に本発明の室温以上にキュリー点を有するハーフメタル酸化物の場合には、室温で使用できること、薄く均一な絶縁酸化物層の成長が容易であること、良質なエピタキシャル薄膜が得られること、片側の強磁性層を軟磁性体とすれば高い磁場感度も得られること、および化学的・機械

的安定性が高いことなどから、磁気ヘッド・磁気センサ・固体素子メモリなどに用いる上で、大きな利点を有している。

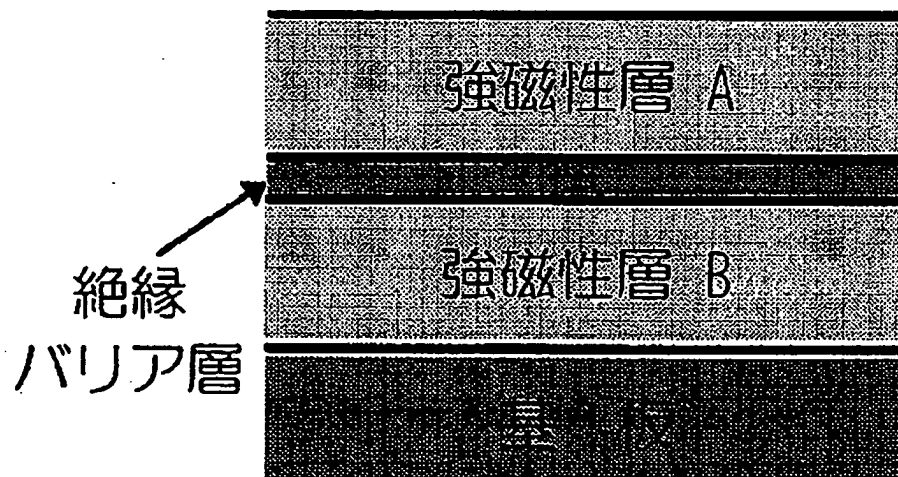
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、強磁性トンネル接合素子の説明図である。

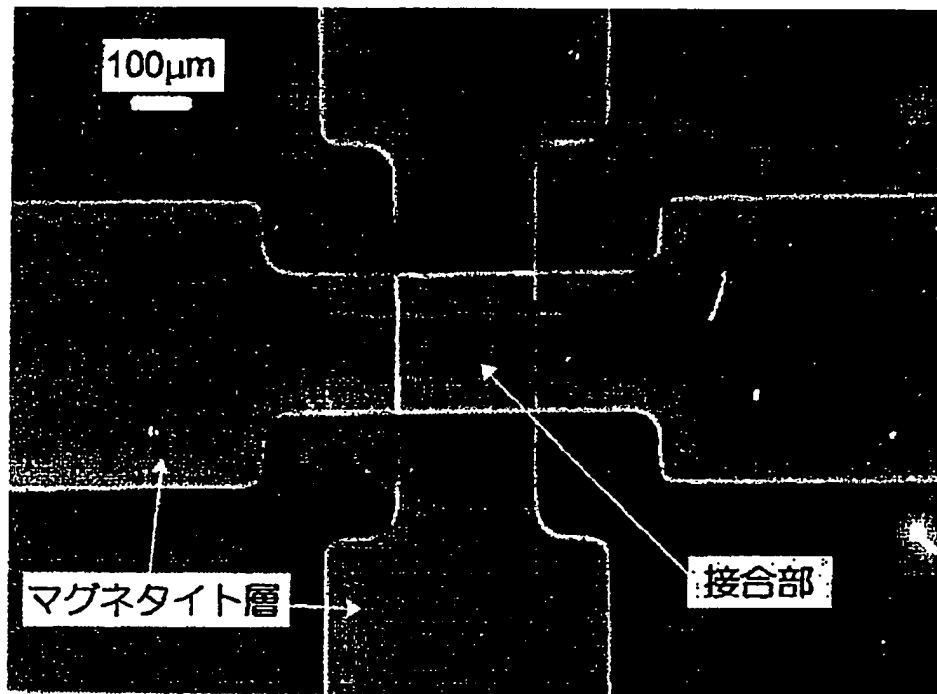
【図2】図2は、マグネタイトベースのトンネル接合の光学顕微鏡像である。

【図3】図3は、マグネタイトベーストンネル接合の磁気抵抗比の磁場依存性に関する特性図である。

【図1】



【図2】



【図3】

